第 51 卷 第 1 期 2015 年 1 月 第85-92页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.1 Jan. 2015 pp.85-92

电解抛光态690TT合金在顺序溶氢/溶氧的高温高压水中表面氧化膜结构分析*

张志明[1,2) 王俭秋[1,2) 韩恩厚[1,2) 柯 伟[1,2)

1) 中国科学院金属研究所核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016

2) 中国科学院金属研究所辽宁省核电材料安全与评价技术重点实验室, 沈阳 110016

摘 要 将电解抛光态690TT合金样品在325 ℃, 15.6 MPa,含1500 mg/L B, 2.3 mg/L Li, 2.5 mg/L H_2的高温高压水中连续浸泡720 h后, 取出一半样品用于腐蚀产物的分析, 其余样品继续在含2.0 mg/L O_2的该高温高压水中连续浸泡720 h. 采用SEM, GIXRD和TEM分析了在上述2种条件下样品表面生长的氧化膜的微观结构. 结果表明, 电解抛光态690TT合金在单一溶氢的高温高压水中表面生长的氧化膜具有双层结构: 外层是分散的富含Ni和Fe大颗粒氧化物和富含Ni的疏松的针状氧化物; 内层是近连续的富含Cr的氧化物; 内外层氧化物均具有尖晶石结构. 在溶氢/溶氧的溶液中连续浸泡后, 样品表面生长的氧化膜也具有双层结构: 外层的形貌、化学组成和物相结构与在单一溶氢条件下生长的氧化膜相似, 仅针状氧化物的长度明显增加; 而氧化膜内层变成了纳米尺寸的NiO. 后期溶解氧扩大了电位-pH图中含Ni的氧化物稳定存在的相区, 促进了外层富含Ni的针状氧化物的快速生长; 更加重要的是, 溶解氧提高了含Fe和Cr氧化物的腐蚀电位, 促进了在溶氢条件下生长的内层富Cr氧化物的溶解, 破坏了氧化膜的保护性结构, 提高了电解抛光态690TT合金的腐蚀速度. 在一回路溶氢/溶氧连续浸泡过程中, 电解抛光处理并不能降低690TT合金的腐蚀速度.

关键词 690TT合金, 氧化膜, 氢水化学, 氧水化学, 保护性微观结构

中图法分类号 TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)01-0085-08

ANALYSIS OF SURFACE OXIDE FILM FORMED ON ELETROPOLISHED ALLOY 690TT IN HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE WATER WITH SEQUENTIALLY DISSOLVED HYDROGEN AND OXYGEN

ZHANG Zhiming [1,2), *WANG Jianqiu* [1,2), *HAN En-Hou* [1,2), *KE Wei* [1,2)

1) Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Liaoning Key Laboratory for Safety and Assessment Technique of Nuclear Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Jianqiu, professor, Tel:(024)23893723, E-mail: wangjianqiu@imr.ac.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2011CB610502), National Science and Technology Major Project (No.2011ZX06004- 009) and National Natural Science Foundation of China (No.51025104)

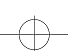
Manuscript received 2014-07-01, in revised form 2014-09-06

*国家重点基础研究发现计划项目2011CB610502, 国家科技重大专项项目2011ZX06004-009和国家自然科学基金项目51025104资助

收到初稿日期: 2014-07-01, 收到修改稿日期: 2014-09-06

作者简介: 张志明, 男, 1983年生, 副研究员, 博士

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00351



ABSTRACT The electropolished (EP) alloy 690TT samples were first oxidized in the simulated B and Li containing primary water with 2.5 mg/L H_2 at 325 ℃ and 15.6 MPa for 720 h, and then half of the samples were continuously immersed in this solution with 2.0 mg/L O_2 for another 720 h. The microstructures and chemical composition of the oxide films formed under the above two conditions were analyzed. The results show that the dual layered oxide film formed under the single hydrogen water chemistry is mainly composed of spinel oxides. The outer layer is composed of big oxide particles rich in Ni and Fe and the underlying loose needle-like oxides rich in Ni. The inner layer is continuous Cr-rich oxides. The oxide film formed on EP alloy 690TT under the hydrogen/oxygen water chemistry also shows a dual layered structure. The surface morphology and chemical composition of the outer layer are similar to the oxide film formed under the hydrogen water chemistry. However, the inner layer is changed to the nano-sized NiO. The stable phase region in the potential-pH diagram for the Ni oxides is enlarged by the later dissolved oxygen. As a result, the oxygen promotes the fast growth of the outer needle-like oxides rich in Ni. Further, the oxygen promotes the dissolution of the inner Cr-rich oxides formed under the hydrogen water chemistry and increases the corrosion rate of the EP alloy 690TT. Electropolishing treatment can not reduce the corrosion rate of alloy 690TT in the simulated primary water with sequentially dissolved hydrogen and oxygen.

KEY WORDS alloy 690TT, oxide film, hydrogen water chemistry, oxygen water chemistry, protective microstructure

蒸汽发生器(SG)是连接压水堆核电站一回路和二回路的关键部件, 作为两个回路的压力边界, 通过其内部的传热管束完成一回路和二回路之间的热交换过程. 目前具有更高Cr含量的镍基690TT合金逐渐取代镍基600合金, 而被广泛地应用于制造SG的传热管[1]. 与传热管的内壁相接触的一回路水的温度为320~330 ℃, 压力为15~16 MPa[2]. 长期与该高温高压水相接触, 690TT合金表面势必会生长一层氧化膜. 因而表面这层氧化膜的保护性对于阻止690TT合金免受进一步腐蚀具有重要作用. 690TT合金中含有质量分数约为30%的Cr, 从而确保在管材表面形成保护性的氧化膜, 使其具有优异的耐腐蚀性能[3].

许多因素可以影响材料在高温高压水中的腐蚀行为, 如样品的表面状态. 研究[4]发现, 电解抛光处理能够去除样品近表面的变形层, 可以减少作为优先形核点的高能位置, 因而与机械抛光的样品相比较, 电解抛光的304不锈钢在260 ℃含H_2的高温高压水中, 表面生长的氧化物主要体现均匀形核的特征, 生长的颗粒尺寸更细小均匀, 保护性也相对较强. 而砂纸打磨和电解抛光的690TT合金在模拟压水堆核电站一回路水中却表现出完全不同的腐蚀行为. 对比分析2种表面状态的690TT合金在含H_2的高温高压水中浸泡15~2160 h后表面生长的氧化膜的截面微观结构[5,6], 由于砂纸打磨处理在样品表面引入了具有纳米晶结构的表面剧烈变形层[7], 为原子的向外扩散, 特别是Cr的向外扩散, 以及O的向内扩散提供了更多的短程扩散路径, 促进了表面富含Cr的保护性氧化膜的快速生长. 而电解抛光样品表面无变形层, 应变较低, 形成富Cr的保护性氧化膜需要更长的时间.

为了抑制一回路冷却剂的辐照分解和降低材料的腐蚀速度, 在核电站正常运行期间, 一回路水中溶解的H_2浓度一般为25~35 cm^3/kg (standard temperature and pressure), 以保持还原性状态[8]. 然而氧仍能够通过多种途径进入一回路水中[9,10], 如补给水中溶解的氧, 在停堆检修时人为充入的O_2等. 因而在核电站的实际运行过程中, 存在溶氢、溶氧顺序交替的水化学变化情况. 通过将打磨态690TT合金进行先充氢再充氧条件下的高温高压浸泡腐蚀实验[11], 发现后期溶解氧完全破坏了溶氢条件下生长的氧化膜, 促进了溶氢条件下生长的富Cr的氧化膜及基体中Cr和Fe的溶解, 此时如果表面存在冷加工, 则会进一步加剧Cr的向外扩散而溶解, 反而可能会促进690TT合金的腐蚀. 所以在溶氢条件下具有良好作用的打磨处理, 在溶氧条件下则可能起到完全相反的作用. 由于电解抛光样品中可提供的用于基体内的Cr原子向外扩散的短程通道较少, 因而当水化学从溶氢转变为溶氧时, 电解抛光的样品可能会具有相对较低的腐蚀速度. 评估比较在复杂水化学条件下不同表面状态690TT合金的腐蚀行为, 可以为690TT管的制备及长期服役提供参考, 具有重要意义.

本研究首先将电解抛光态690TT合金在模拟的压水堆核电站一回路正常溶氢的溶液中进行浸泡, 然后将已经腐蚀的部分样品继续放入溶氧的一

回路溶液中继续进行浸泡. 比较分析了在上述2种条件下生长的氧化膜的表面形貌、物相结构以及化学组成. 讨论了后期溶解氧对电解抛光样品表面氧化膜进一步生长行为的影响, 并与打磨态样品在相同条件下的腐蚀行为进行了比较.

1 实验方法

实验用690TT合金样品取自已经在核电站商业化应用的蒸汽发生器传热管, 化学成分(质量分数, %)为: Cr 29.02, Fe 10.28, Mn 0.30, Ti 0.33, Si 0.001, P 0.009, C 0.018, N 0.0234, Si 0.31, Cu 0.01, Co 0.015, Al 0.16, Ni 余量. 首先将传热管沿长度方向切开并利用液压机将管材压平, 在715 ℃下热处理2 h以去除样品中的残余应力. 将压平后的样品进一步切割成10 mm ×10 mm的氧化实验试样. 利用水砂纸将样品逐级打磨至2000号; 利用2.5 μm金刚石抛光膏机械抛光处理; 然后在30%(体积分数)硝酸甲醇溶液中电解抛光3 s. 所有样品经丙酮和酒精依次超声清洗, 吹干后放入真空干燥箱中保存.

浸泡实验采用配有循环水回路的动态高温高压腐蚀测试系统. 实验溶液为模拟压水堆核电站一回路含有B和Li的水化学介质. 利用超纯去离子水和分析纯级别的 H_3BO_3 和 $LiOH·H_2O$ 配制含有1500 mg/L B和2.3 mg/L Li的溶液. 首先利用高纯 N_2 和 H_2 控制溶液中的 H_2 含量为2.5 mg/L, O_2 含量低于1 μg/L, 将高压釜的压力升至15.6 MPa, 温度升至325 ℃, 将上述电解抛光的样品在该含氢的溶液中浸泡720 h. 该阶段实验结束后, 取出一半样品用于表面形貌观察和微观结构分析. 利用高纯 N_2 和 O_2 控制溶液中的 O_2 含量为2.0 mg/L, H_2 含量低于2 μg/L, 其余样品在该含氧的溶液中继续浸泡720 h. 因而实验中共进行了2种条件下的浸泡腐蚀实验: 单一溶氢水化学720 h浸泡实验(DH)和溶氢水化学720 h / 溶氧水化学720 h连续浸泡实验(DH/DO).

浸泡实验结束后, 采用配有能谱(EDS)的FEI XL 30环境扫描电子显微镜(ESEM)观察样品表面形貌并分析局部化学组成. 在同步辐射光源BL14B1试验站采用掠入射X射线衍射(GIXRD)分析单一DH溶液中生长的腐蚀产物膜的物相组成, 入射光子的能量为10 keV, 掠入射角为0.1°~0.5°. 利用X' Pert Pro Panalytica Co.常规Cu$K_α$ X射线衍射仪(XRD)分析在DH/DO溶液中生长的氧化膜物相组成. 采用FEI QUANTA 200 3D和Helios 600聚焦离子束系统(FIB)制备单一DH及DH/DO条件下生长的氧化膜截面样品, 利用配有EDS的200 kV JEOL 2100F 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对氧化膜截面进行分析.

2 实验结果

图1是电解抛光样品在2种浸泡条件下表面生长的氧化膜的SEM像. 在单一DH的溶液中浸泡720 h, 样品表面主要为分散的尺寸为1~2 μm的大颗粒氧化物和疏松的针状氧化物(图1a). 而在DH/DO的溶液中连续浸泡后, 电解抛光样品表面仍为大颗粒氧化物和疏松的针状氧化物, 但大颗粒氧化物尺寸明显增大, 为2~4 μm, 针状氧化物的长度也显著增加(图1b).

采用SEM-EDS对图1中所示大颗粒氧化物的化学组成进行分析. 为了比较不同条件下生长的氧化物化学组成差异, 将结果中的O含量扣除, 重新计算Ni, Cr和Fe 3种元素的绝对含量, 结果如表1所示. 可见在2种浸泡条件下生长的大颗粒氧化物的化学组成相似, 均富含Ni和Fe, 而Cr含量非常低.

图2a是在单一DH溶液中浸泡720 h, 电解抛光样品表面腐蚀产物膜的GIXRD分析结果, 衍射峰的

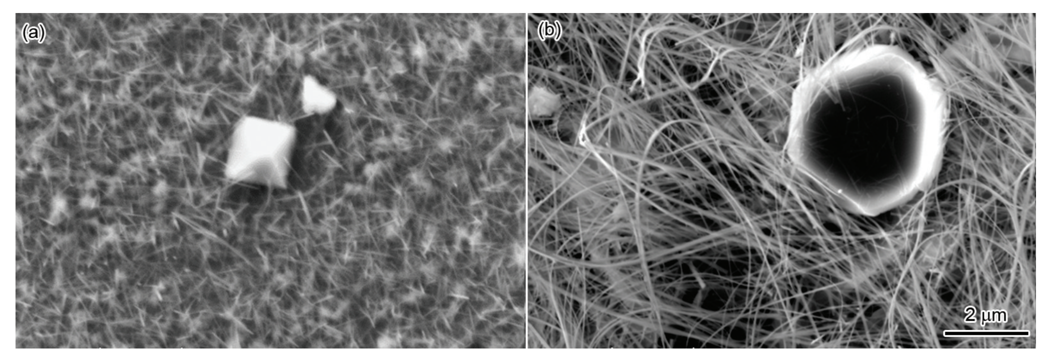


图1 电解抛光态690TT合金在溶氢和溶氢/溶氧2种浸泡条件下表面氧化物的SEM像

Fig.1 SEM images of surfaces of oxide films grown on electropolished (EP) alloy 690TT after immersion in hydrogenated primary water for 720 h (DH) (a) and in hydrogenated primary water for 720 h, in oxygenated primary water for 720 h (DH/DO) (b)

强度已归一化处理. 根据衍射峰所在位置的2θ衍射角度, 确定氧化膜主要由一种具有尖晶石结构的氧化物和少量金属Ni构成. 由于$NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$和$NiCrFeO_4$等尖晶石结构氧化物的衍射峰对应的2θ角度相差仅有0.3°, 暂不能确定氧化物的具体化学式. 在DH/DO的溶液中连续浸泡后, 电解抛光样品表面生长的腐蚀产物主要为尖晶石结构的氧化物与NiO, 还有少量的$Ni(OH)_2$ (图2b).

比较在2种条件下生长的氧化膜的形貌与物相组成, 后续溶解氧对电解抛光样品在DH溶液中生长的氧化膜的表面形貌影响相对较小, 溶解氧主要导致氧化膜的物相结构发生了明显改变.

图3是电解抛光态690TT合金样品在单一DH溶液中浸泡720 h, 表面生长氧化膜的截面TEM像. 图3b是图3a中矩形所示区域局部放大观察结果. 可见, 氧化膜具有典型的双层结构, 外层是SEM中观察到的大颗粒氧化物和针状氧化物, 针状氧化物层的厚度为500~600 nm. 由于在对截面样品进行持续减薄时, 部分针状氧化物受Ga离子束轰击而丢失, 因而利用TEM只能观察到保留下来的少量针状氧化物. 在这层氧化物的下面, 靠近基体处是氧化膜的内层, 该层厚度分布不均匀, 较厚的位置约有90 nm. 在内层与外层之间具有明显的界面, 针状氧化物和内层氧化物沿该界面分别向外和向内生长, 因而推测该界面应该为样品的原始表面. 利用TEM-EDS对图3a中所示氧化膜截面位置1~4的化学组成进行分析, 结果如表2所示, 同样结果中仅包含Ni, Cr和Fe的绝对含量. 与表1中SEM-EDS分析结果相似, 大颗粒氧化物富含Fe和Ni, 且Fe含量高于Ni含量, Cr含量非常低. 针状氧化物也主要为Ni和Fe的氧化物, Ni含

表1 图1中所示氧化膜表面大颗粒氧化物的化学组成

Table 1 Chemical compositions of big oxide particles shown in Fig.1 by EDS in SEM

(mass fraction / %)

Immersion condition	Ni	Cr	Fe
DH	38.74	7.93	53.33
DH/DO	45.01	7.21	47.77

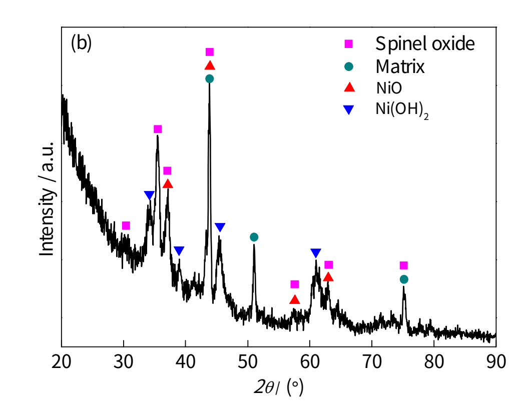


图2 电解抛光态690TT合金在溶氢和溶氢/溶氧2种浸泡条件下表面氧化物的GIXRD谱

Fig.2 GIXRD patterns of oxide films grown on EP alloy 690TT after immersion in hydrogenated primary water for 720 h (a) and in hydrogenated primary water for 720 h, in oxygenated primary water for 720 h (b)

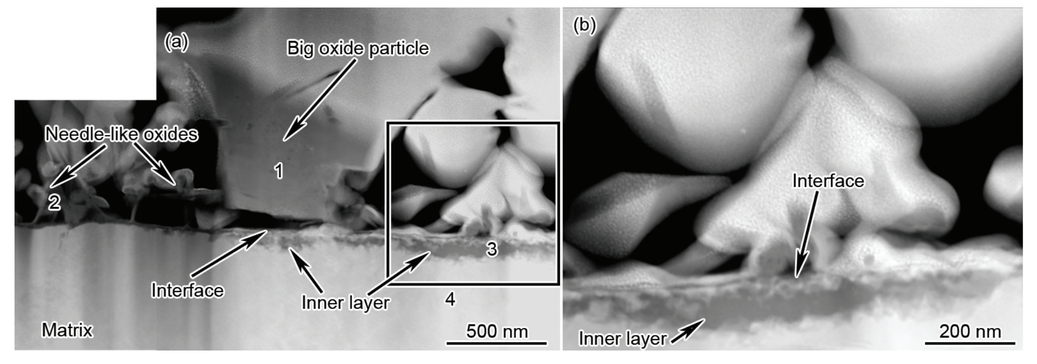


图3 电解抛光态690TT合金在溶氢的高温高压水中浸泡720 h后表面氧化膜的截面TEM像

Fig.3 Cross-sectional TEM image of surface oxide film grown on EP alloy 690TT after immersion in hydrogenated primary water for 720 h (a) and local enlargement of the area shown in Fig.3a by the rectangle (b)

量远高于Fe, 而Cr含量仅约有15.87%. 与基体的化学组成(位置4)相比, 内层Cr发生明显富集, Cr含量高达73.80 %, 远超过Ni和Fe的含量.

图4是电解抛光态690TT合金样品在DH/DO的溶液中连续浸泡后, 表面生长氧化膜的TEM像,

表2 图3a中位置1~4的化学组成分析

Table 2 Chemical compositions of different crystals shown by 1~4 in Fig.3a using EDS in TEM

(mass fraction / %)

Position	Ni	Fe	Cr
1	24.24	72.87	2.89
2	62.63	21.50	15.87
3	13.82	12.38	73.80
4	59.44	11.05	29.50

图4b是4a中矩形所示区域局部放大观察. 同样需要注意的是, SEM中观察到的氧化膜最外面的大颗粒氧化物在制备氧化膜的过程中, 也被Ga离子束过度轰击而丢失. 因而氧化膜同样具有类似的双层结构. 外层是大颗粒氧化物和疏松的针状氧化物, 在靠近基体处是连续的内层, 内层中的部分组织也是受Ga离子束轰击而缺失. 图4c和d是内层氧化物高倍TEM像和HRTEM像, 可见内层主要由尺寸为5~10 nm的纳米氧化物颗粒以及分布在氧化物颗粒之间的非晶态氧化物构成. 在内层和外层之间也有清晰的界面, 针状氧化物和内层氧化物沿该界面分别向外和向内生长. 与图3中在单一DH溶液中生长的氧化膜不同的是, 在DH/DO的溶液中氧化膜生长速度明显较快, 针状氧化物层的厚度为3.0~4.5 μm, 内

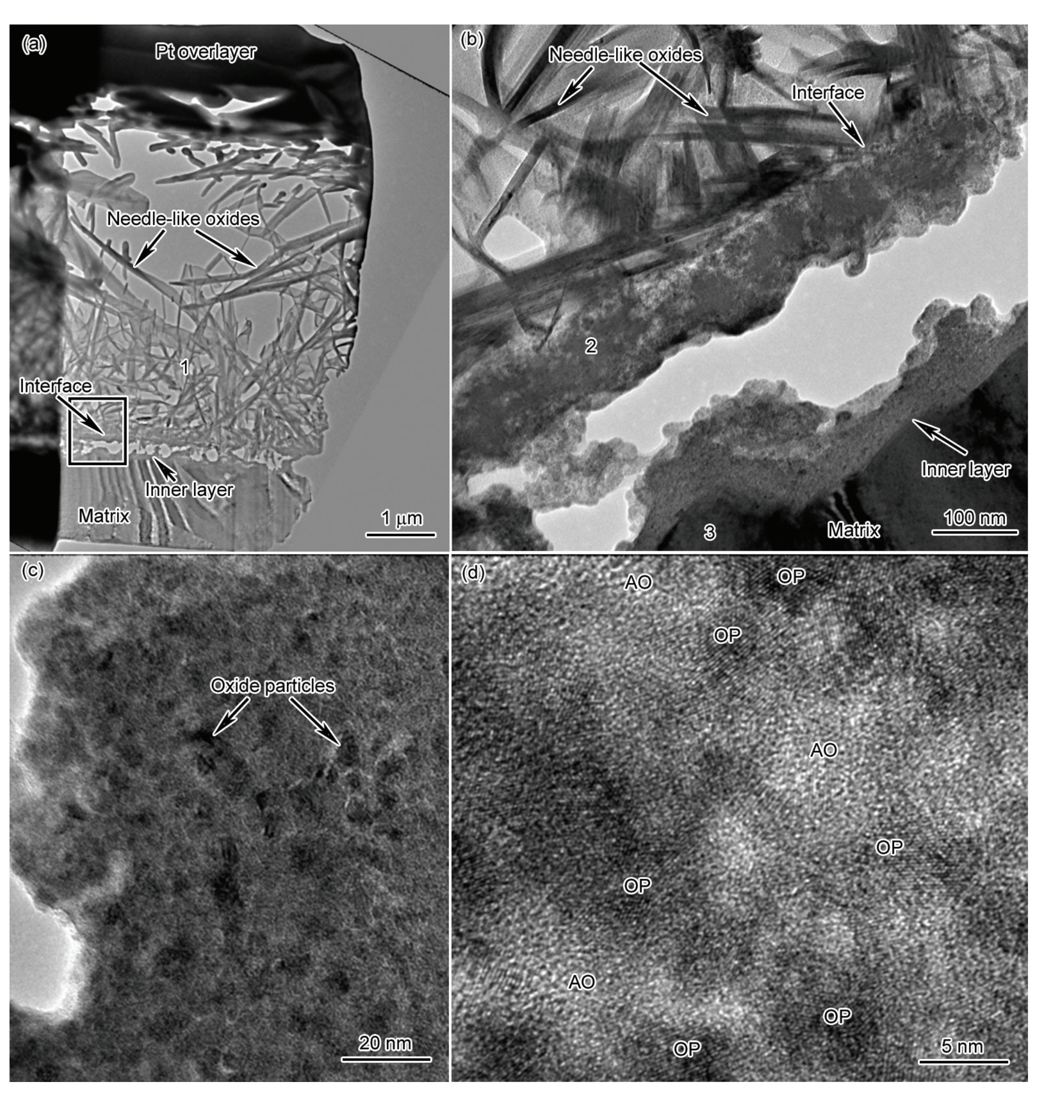


图4 电解抛光态690TT合金在溶氢/溶氧的高温高压水中浸泡后表面氧化膜的截面TEM像

Fig.4 Cross-sectional TEM image of surface oxide film grown on EP alloy 690TT after immersion in hydrogenated primary water for 720 h, in oxygenated primary water for 720 h (a), local enlargement of the area shown in Fig.4a by the rectangle (b), image of inner layer taken at high magnification (c) and HRTEM of inner layer (d) (OP—oxide particle, AO—amorphous oxide)

层的平均厚度为300 nm.

利用选区电子衍射技术对图4a和b中所示的针状氧化物、内层氧化物和基体的晶体结构(位置1~3)进行分析,结果分别如图5a~c所示. 经过标定,疏松的针状氧化物具有尖晶石型晶体结构,利用SEM-EDS分析的图1b中多根针状氧化物的绝对化学组成(质量分数, %)为: Ni 70.60, Fe 17.43, Cr 11.96. 而内层氧化物的衍射环与纳米尺寸的NiO相对应,这与图4c和d中的形貌观察结果一致,利用TEM-EDS分析的内层氧化物化学组成,结果也表明内层中的Ni含量高达87.11% (质量分数,下同), Cr和Fe含量非常少,分别为8.63%和4.27 %,因而内层主要为NiO. 图5c是690TT合金基体的衍射花样. 根据电子衍射分析结果, GIXRD分析的尖晶石氧化物和NiO分别分布在氧化膜的外层和内层.

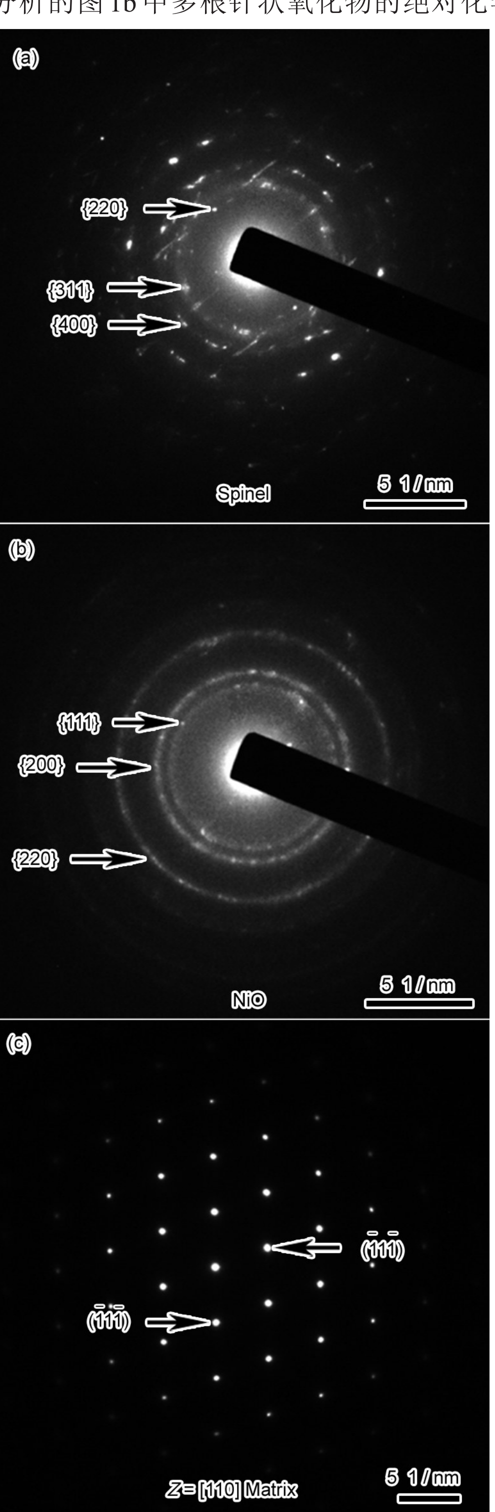


图5 图4中位置1~3的SAED谱

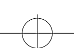
Fig.5 SAED patterns of different crystals shown by positions 1 (a), 2 (b) and 3 (c) in Fig.4, respectively

3 分析讨论

电解抛光态690TT合金在单一DH溶液中浸泡720 h后的实验结果中,保留下来的针状氧化物较少(图3),内层氧化物也较薄,无法利用电子衍射分析确定其晶体结构. 但文献[12~15]中的结果已经证实, 690TT等镍基合金在DH溶液中生长的外层大颗粒氧化物、针状氧化物以及内层富Cr氧化物均具有尖晶石型晶体结构. 这与图2a中GIXRD的结果相互印证: 电解抛光态690TT合金在DH溶液中生长的氧化膜主要由尖晶石结构的氧化物组成. 由于外层和内层氧化物中均同时含有Ni, Cr和Fe 3种元素(表2),因而推测实验中生成的尖晶石氧化物具有非化学计量比,其分子式为$(Ni_xFe_{1-x})(Fe_yCr_{1-y})_2O_4$($x$, y≤1). 在氧化膜中还发现有少量的金属Ni. Ziemniak和Hanson[16]研究发现,镍基600合金在含H_2的高温高压水中的氧化过程是非选择性的. 考虑到690合金中含有约60%的Ni,除了一部分Ni参与形成尖晶石结构氧化物外,氧化膜中还应有多余的NiO形成. 由于实验溶液中含有2.5 mg/L H_2,因而推测该金属Ni是由NiO或$NiFe_2O_4$被H_2还原而稳定在氧化膜中[6,16,17]. Sennour等[13]利用高分辨分析技术在内层氧化物与基体的界面处还发现有Cr_2O_3氧化物瘤.

所以电解抛光态690TT合金在单一DH的溶液中生长的氧化膜具有双层结构: 外层由富含Ni和Fe的大颗粒氧化物及富含Ni的针状氧化物组成; 内层是富含Cr的氧化物,内外层氧化物均具有尖晶石结构. 内层的平均腐蚀速度为1.10 μm/a (图3b). 这与690TT合金在含氢的高温高压水中浸泡1440和2160 h后表面生长氧化膜的结构相似[5].

相比之下,电解抛光态690TT合金在DH/DO的溶液中表面生长的氧化膜同样具有双层结构. 外层主要是富含Ni和Fe的大颗粒氧化物与富含Ni的具有尖晶石结构的针状氧化物,这与在单一溶氢条件下生长的氧化物相似, GIXRD分析结果中的



少量$Ni(OH)_2$主要由溶液中的Ni离子在样品表面沉积而形成[10]. 内层由纳米NiO颗粒组成, 其平均腐蚀速度为3.65 μm/a (图4b).

所以后期溶解氧不但促进了电解抛光样品表面外层针状氧化物的快速生长, 更重要的是, 溶解氧导致在溶氢条件下生长的内层富Cr的氧化物转变成NiO, 并提高了内层的腐蚀速度. 后期溶解氧对电解抛光态690TT合金内层氧化物微观结构的影响与对打磨态样品内层氧化物的影响是类似的[11].

关于后期溶解氧对氧化膜微观结构的影响, 可以从热力学角度进行解释[11]. 根据Ni-H_2O, Cr-H_2O和Fe-H_2O在300 ℃下的电位-pH图[18], 690TT合金的主要组成元素Ni, Cr和Fe在含氢的还原性条件下的稳定存在形式分别是Ni, Cr_2O_3和Fe_2O_3; 而在含氧的氧化性条件下的稳定存在形式分别是NiO, CrO_4^{2-}和FeO_4^{2-}. 氧化物的高温电位-pH图[19]也表明, Cr_2O_3和含Cr的尖晶石氧化物, 如$NiCr_2O_4$和$FeCr_2O_4$在溶氢的条件下是稳定的, 而在溶氧条件下仅$NiFe_2O_4$能够稳定存在. Kim[20]研究发现, 由于氧能够显著提高氧化物和合金元素的腐蚀电位, 含Cr氧化物中的Cr易于被选择性氧化成可溶解的CrO_4^{2-}, 导致Cr比Fe和Ni具有更大的溶解度.

因而实验中690TT合金在含氢的溶液中表面能够生成富含Cr的尖晶石氧化物及Cr_2O_3. 文献[21]指出, 尖晶石氧化物, 如$NiCr_2O_4$以及连续的Cr_2O_3层能够降低金属阳离子在其中的扩散速度. 因而在溶氢条件下生长的氧化膜内层能够对基体起到保护作用.

电解抛光样品由于表面应变低, 氧化物可形核位置少, 在溶氧及溶氢的高温高压水中均有利于沿螺位错的核心进行快速的表面扩散的针状氧化物的生长[10,12]. 当浸泡条件从含氢水化学转变为溶氧情况时, 根据电位-pH图, 从热力学上扩大了含Ni氧化物的稳定存在相区, 同时也缩小了含Cr氧化物的稳定存在相区, 从而外层富Ni针状氧化物会首先快速生长(图1b). 针状氧化物疏松的特征决定了其对阻挡氧的向内扩展无任何作用, 在DH溶液中内层已生长的富Cr氧化物以及界面附近可能存在的Cr_2O_3则会在氧的作用下, 被氧化成高价态的可溶性的CrO_4^{2-}离子进入溶液. 在该层氧化物溶解后, 新鲜基体中的大部分Fe和Cr原子也将以同样的方式被氧化成高价态的离子进入溶液, 从而在基体表面形成了一个主要由Ni构成的脱合金层, 该层的氧化导致了内层NiO的形成, 基体中只有少量的Fe和Cr原子被氧化而稳定在氧化膜的内层. Marchetti等[14]利用O^{18}同位素开展了模拟核电一回路高温高压腐蚀实验, 计算得到O在尖晶石氧化物$(Ni_xFe_{1-x})(Cr_yFe_{1-y})_2O_4$中的晶界扩散系数为$2\times10^{-18}$~$1\times10^{-17}$ cm^2/s. 而在330 ℃时, O在Ni中的晶界扩散系数约为8.25×10^{-11} cm^2/s[22]. 所以O在Ni中的扩散速度要远快于在含Cr尖晶石中的扩散. 因而在含氧的溶液中内层新生长的NiO不能对基体起到保护作用, 导致电解抛光态690TT合金在后期溶氧的溶液中表现出比溶氢条件下较快的腐蚀速度.

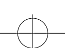
对比打磨态690TT合金在同一DH/DO溶液中连续浸泡相同时间后表面腐蚀产物的截面微观结构[11], 与电解抛光样品不同的是, 溶解氧还促使打磨表面在溶氢条件下生长的外层颗粒状氧化物转变成了片状氧化物和少量针状氧化物, 完全改变了外层氧化物的形貌. 更具有意义的是需要比较2种表面均在富Cr氧化物溶解后, 内层NiO进一步生长速度的差异. 690TT合金打磨至400号, 近表面剧烈变形层的厚度(约470 nm)[7]远大于在溶氢的条件下生长的内层氧化物的厚度(25~40 nm)[6,11], 因而在该层氧化物溶解后, 内层新的氧化物的生长仍处在变形层中, 但变形层中的高密度缺陷似乎并没有促进内层NiO的快速生长, 打磨样品表面与电解抛光样品表面内层NiO的生长速度相当. 这可能与打磨样品在溶氢的环境中生长的外层致密的富Cr的颗粒状氧化物有关, 这层氧化物或溶解后表面残留的氧化物对氧的向内扩散具有抑制作用, 从而影响了内层NiO的进一步生长. 而电解抛光样品表面外层疏松的针状氧化物对于氧的向内扩散无任何阻止作用, 导致内层NiO会持续生长.

在核电溶氢/溶氧顺序交替的复杂水化学变换过程中, 电解抛光态和打磨态690TT合金表面氧化物的生长具有不同的特征. 当在一回路正常溶氢条件下, 转变为溶氧水化学或局部出现溶氧时, 690TT合金的初始电解抛光处理对降低材料的进一步腐蚀不起作用.

4 结论

(1) 在单一充氢浸泡和充氢/充氧连续浸泡2种条件下, 电解抛光态690TT合金表面被分散的大颗粒氧化物和疏松的针状氧化物覆盖.

(2) 在单一充氢的溶液中浸泡720 h, 电解抛光态690TT合金表面生长的氧化膜具有双层结构: 外层是富含Ni和Fe的大颗粒氧化物和富含Ni的针状氧化物; 内层是致密的富含Cr的氧化物. 内外层氧



化物均具有尖晶石结构. 氧化膜中的内层氧化物能够对基体起到保护作用.

(3) 在充氢条件下浸泡720 h, 再在充氧条件下继续浸泡720 h后, 电解抛光态690TT合金表面生长的氧化膜也具有双层结构: 外层的结构与化学组成与在单一充氢溶液中生长的氧化膜相似, 但内层主要是纳米尺寸的NiO. 这种氧化膜对基体无保护作用.

(4) 后期溶解氧促进了外层富含Ni的针状氧化物的快速生长, 促进了溶氢条件下生长的内层富Cr的氧化物以及基体中Cr和Fe的溶解, 破坏了氧化膜的保护性结构, 提高了电解抛光态690TT合金的腐蚀速度. 在模拟核电一回路充氢/充氧连续浸泡过程中, 电解抛光处理对降低690TT合金的腐蚀速度不起作用.

参考文献

[1] Dutaa R S. *J Nucl Mater*, 2009; 393: 343

[2] Li Y C, Zhu Z P, Yang D W, Li J Y, *et al*. *Control of Water Chemistry in Nuclear Power Plants*. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 66
(李宇春, 朱志平, 杨道武, 李敬业等. 核电站水化学控制工况. 北京: 化学工业出版社, 2008: 66)

[3] Yu G P, Yao H C. *Corrosion*, 1990; 46: 391

[4] Ziemniak S E, Hanson M, Sander P C. *Corros Sci*, 2008; 50: 2465

[5] Zhang Z M, Wang J Q, Han E H, Ke W. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 831
(张志明, 王俭秋, 韩恩厚, 柯 伟. 金属学报, 2011; 47: 831)

[6] Zhang Z M, Wang J Q, Han E H, Ke W. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 823
(张志明, 王俭秋, 韩恩厚, 柯 伟. 金属学报, 2011; 47: 823)

[7] Zhang Z M, Wang J Q, Han E H, Ke W. *J Mater Sci Technol*, 2012; 28: 353

[8] Yun G C, Cheng X Z. *Water Chemistry of Pressured Water Reactors*. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2009: 52
(云桂春, 成徐州. 压水反应堆水化学. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2009: 52)

[9] Dan T C, Shoji T, Lu Z P, Sakaguchi K, Wang J Q, Han E H, Ke W. *Corros Sci*, 2010; 52: 1228

[10] Zhang Z M, Wang J Q, Han E H, Ke W. *Corros Sci*, 2011; 53: 3623

[11] Zhang Z M, Wang J Q, Han E H, Ke W. In: Peng Q J ed., *Proc 3rd Int Symp on Materials and Reliability in Nuclear Power Plants*, Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2013: 25

[12] Zhang Z M, Wang J Q, Han E H, Ke W. *J Mater Sci Technol*, 2014; DOI: 10.1016/j.jmst.2014.09.002

[13] Sennour M, Marchetti L, Martin F, Perrin S, Molins R, Pijolat M. *J Nucl Mater*, 2010; 402: 147

[14] Marchetti L, Perrin S, Raquet O, Pijolat M. *Mater Sci Forum*, 2008; 595-598: 529

[15] Lefaix-Jeuland H, Marchetti L, Perrin S, Pijolat M, Sennour M, Molins R. *Corros Sci*, 2011; 53: 3914

[16] Ziemniak S E, Hanson M. *Corros Sci*, 2006; 48: 498

[17] Terachi T, Totsuka N, Yamada T, Nakagawa T, Deguchi H, Horiuchi M, Oshitani M. *J Nucl Sci Technol*, 2003; 40: 509

[18] Staehle R W, Gorman J A. *Corrosion,* 2003; 59: 931

[19] Liu X H, Wu X Q, Han E H. *Corros Sci*, 2011; 53: 3337

[20] Kim Y J. *Corrosion*, 2000; 56: 389

[21] Li M S. *High Temperature Corrosion of Metals*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 162
(李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 机械工业出版社, 2001: 162)

[22] Rebak R B, Smialowska Z S. *Corros Sci*, 1996; 38: 971

(责任编辑:毕淑娟)

